

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Morio GAKU et al.

Serial No. 09/625,493

Filed July 25, 2000

GLASS FABRIC BASE MATERIAL/
THERMOSETTING RESIN COPPER-CLAD
LAMINATE HAVING A HIGH-ELASTICITY:



Docket No. 2000-1033A

Group Art Unit 1775

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975.

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 215850/99, filed July 29, 1999, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Morio GAKU et al.

By Matthew Jacob
Matthew Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/pjm
Washington, D.C. 20006
Telephone (202) 721-8200
October 23, 2000

RECEIVED
OCT 25 2000
TO 1700 MAIL ROOM

#12
103303

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 7月29日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第215850号

出願人
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

RECEIVED
OCT 25 2000
TC 1700 MAIL ROOM

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2000-3058857

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99115

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内

【氏名】 岳 杜夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

【氏名】 金原 秀憲

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

【氏名】 池口 信之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

【氏名】 茂木 雅一

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【代理人】

【識別番号】 100086128

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 1 丁目 3 3 番 2 号 三翔第 1 3 3
ビル二階

【弁理士】

特平 1 1 - 2 1 5 8 5 0

【氏名又は名称】 小林 正明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014649

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高弾性率ガラス布基材熱硬化性樹脂銅張積層板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 厚み $25\sim 150\mu\text{m}$ 、重量 $15\sim 165\text{g}/\text{m}^2$ 、且つ通気度 $1\sim 20\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec.}$ のガラス織布からなるガラス布基材に熱硬化性樹脂組成物を含浸、乾燥して得られるプリプレグを用いることを特徴とする高弾性率ガラス布基材熱硬化性樹脂銅張積層板。

【請求項 2】 銅張積層板の熱硬化性樹脂組成物中に、該樹脂組成物に対し絶縁性無機充填剤を $10\sim 80$ 重量%配合して得られる請求項1記載の高弾性率ガラス布基材熱硬化性樹脂銅張積層板。

【請求項 3】 銅張積層板のガラス布基材熱硬化性樹脂層の厚みが $30\sim 150\mu\text{m}$ である請求項1または2記載の高弾性率ガラス布基材熱硬化性樹脂銅張積層板。

【請求項 4】 熱硬化性樹脂組成物が、多官能性シアン酸エステル、多官能性シアン酸エステルプレポリマーを必須成分とする樹脂組成物を使用することを特徴とする請求項1,2または3記載の高弾性率ガラス布基材熱硬化性樹脂銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高弾性率のガラス布基材銅張積層板に関する。加えて、メカニカルドリルに代わる、高出力の炭酸ガスレーザーを照射して非常に小径の貫通孔及び／或いはビア孔の形成に適した高密度のガラス布基材銅張積層板に関する。この銅張積層板を用いたプリント配線板は、主として薄型で小型のチップスケールパッケージ(CSP)等の半導体プラスチックパッケージ用としての使用に適している。

【0002】

【従来の技術】

従来、薄型のチップスケールパッケージ(CSP)等を使用される基材としては、

ガラスエポキシ材、ポリイミドフィルム材、セラミック材等の薄い板が主に使用されている。これらのパッケージ類のハンダボール間隔は、0.8 mm以下が一般的である。しかしながら、近年、ますます薄型、小型、軽量化するプリント配線板において、ハンダボールピッチはますます狭くなってきており、その結果ライン/スペースも狭くなってきている。このため、細線の回路を形成するのに適した表面平滑度の良い銅張積層板が要求されている。更にはスルーホール用貫通孔、ビア孔も小径となり、孔径が0.15mmφ以下となってきた。このような小径の孔をあける場合、ドリル径が細いと、孔あけ時にドリルが曲がる、折れる、加工速度が遅い等の欠点があり、生産性、信頼性等に問題を生じていた。さらに、上下の銅箔にあらかじめネガフィルムを使用して所定の方法で同じ大きさの孔をあけておき、炭酸ガスレーザーで上下を貫通するスルーホールを形成しようとすると、上下の孔の位置にズレを生じ、ランドが形成しにくい等の欠点があった。

また、ガラス布基材の熱硬化性樹脂銅張積層板にビア孔をあける場合、予め表面の銅箔をエッチング除去しておき、低出力の炭酸ガスレーザーエネルギーを照射してビア孔を形成していたが、ビア孔壁にケバが残る等の問題があった。加えて、予め銅箔をエッチング除去する工程が介在するため、作業性が悪かった。また、高出力の炭酸ガスレーザーエネルギーで孔をあけた場合には、孔壁の樹脂層とガラス層の加工速度が異なるため、孔壁の凹凸が大きくなり、孔品質が悪くなるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の問題点を解決した、高出力の炭酸ガスレーザーで、小径の孔を高速で、かつ信頼性の高い孔壁を形成できる銅張積層板の提供を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特に薄型、小型、軽量のプリント配線板を作るのに適したガラス布基材に熱硬化性樹脂組成物を含浸したプリプレグを用いて積層成形された少なくとも1層以上の銅箔層を有する高弾性率ガラス布基材熱硬化性樹脂銅張積層板に

関する。この基材として厚さ $25\sim 150\mu\text{m}$ 、重量 $15\sim 165\text{g}/\text{m}^2$ 、且つ通気度 $1\sim 20\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$. のガラス織布を用いて、少なくとも1層以上の銅箔層を有する銅張積層板とすることにより、表面平滑性に優れ、高弾性率で、且つ高エネルギーの炭酸ガスレーザーで小径の孔あけを行った場合に、積層板中の孔壁が均質なものが得られることを見出した。

さらには、熱硬化性樹脂組成物中に絶縁性無機充填剤を添加することにより、より一層弾性率、炭酸ガスレーザーによる小径孔壁の品質の優れたものが提供される。加えて熱硬化性樹脂として多官能性シアン酸エステル、該シアン酸エステルプレポリマーを必須成分として使用することにより、得られた銅張積層板は吸湿後の電気絶縁性、耐マイグレーション性、耐熱性等に優れたものが得られることを見出した。また、孔あけは、両面銅張積層板だけでなく、同様の樹脂組成を用いて得られた多層板でも実施し得る。これらの銅張板は、直接YAG(UV)レーザーで孔あけする場合でも、好適に使用し得る。

【0005】

【発明の実施の形態】

ガラス布基材銅張積層板の基材として、厚さ $25\sim 150\mu\text{m}$ 、重量 $15\sim 165\text{g}/\text{m}^2$ 、且つ通気度が $1\sim 20\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$. のガラス織布を用いて、これに熱硬化性樹脂組成物、好適には絶縁性無機充填剤が $10\sim 80$ 重量%、好ましくは $20\sim 70$ 重量%となるように配合し、均一に混合する。更に熱硬化性樹脂として、多官能性シアン酸エステル、該シアン酸エステルプレポリマーを必須成分として使用することにより、銅張積層板の積層板自体の弾性率が向上し、特に薄いプリント配線板に使用する場合、ソリ等の発生が抑えられる。更に炭酸ガスレーザーでの孔あけにおいて、孔壁の均質な小径のスルーホール用貫通孔及び／又はビア孔が形成でき、耐熱性、吸湿後の電気絶縁性、耐マイグレーション性等に優れたものが作成される。

【0006】

本発明で得られる両面銅張積層板、銅張多層板は、ガラス織布を基材とし、熱硬化性樹脂組成物中には好ましくは無機絶縁性充填剤を $10\sim 80\text{wt}\%$ 、さらに好ましくは $20\sim 70$ 重量%混合して、均質とした構成の両面銅張板である。

【 0 0 0 7 】

基材としては、一般に公知のガラス繊維の織布が使用できる。具体的には、ガラス繊維としてはE、S、D、N、Tクォーツ等、一般に公知のものが挙げられる。また、織り方は公知のものが使用できるが、平織り、ななこ織り、綾織り等が好適に用いられ、これを開織したものが好適に使用される。ガラス織布としては、厚み25~150 μ m、重量15~165g/cm²、且つ通気度1~20cm³/cm²/sec. のものを使用する。

【 0 0 0 8 】

本発明で使用される熱硬化性樹脂組成物の樹脂としては、一般に公知の熱硬化性樹脂が使用される。具体的には、エポキシ樹脂、多官能性シアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミドシアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミド樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられ、1種或いは2種類以上が組み合わせて使用される。出力の高い炭酸ガスレーザー照射による加工でのスルーホール形状の点からは、ガラス転移温度が150℃以上の熱硬化性樹脂組成物が好ましく、耐湿性、耐マイグレーション性、吸湿後の電気的特性等の点から多官能性シアン酸エステル樹脂組成物が好適である。

【 0 0 0 9 】

本発明の熱硬化性樹脂分である多官能性シアン酸エステル化合物とは、分子内に2個以上のシアナト基を有する化合物である。具体的に例示すると、1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4-ジシアナトビフェニル、ビス(4-ジシアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナトフェニル)ホスフェート、およびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などである。

【 0 0 1 0 】

これらのほかに特公昭41-1928、同43-18468、同44-4791、同45-11712、同46-4

1112、同47-26853及び特開昭51-63149号広報等に記載の多官能性シアン酸エステル化合物類も用いられ得る。また、これら多官能性シアン酸エステル化合物のシアナト基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する分子量400~6,000のプレポリマーが使用される。このプレポリマーは、上記の多官能性シアン酸エステルモノマーを、例えば鉍酸、ルイス酸等の酸類；ナトリウムアルコラート等、第三級アミン類等の塩基；炭酸ナトリウム等の塩類等を触媒として重合させることにより得られる。このプレポリマー中には一部未反応のモノマーも含まれており、モノマーとプレポリマーとの混合物の形態をしており、このような原料は本発明の用途に好適に使用される。一般には可溶な有機溶剤に溶解させて使用する。

エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。具体的には、液状或いは固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂；ブタジエン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンチルエーテル等の二重結合をエポキシ化したポリエポキシ化合物類；ポリオール、水酸基含有シリコン樹脂類とエポハロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジル化合物類等が挙げられる。これらは1種或いは2種類以上が組み合わせて使用され得る。

【0011】

ポリイミド樹脂としては、一般に公知のものが使用され得る。具体的には、多官能性マレイミド類とポリアミン類との反応物、特公昭57-005406 に記載の末端三重結合のポリイミド類が挙げられる。

【0012】

これらの熱硬化性樹脂は、単独でも使用されるが、特性のバランスを考え、適宜組み合わせて使用するのが良い。

【0013】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、組成物本来の特性が損なわれない範囲で、所望に応じて種々の添加物を配合することができる。これらの添加物としては、不飽和ポリエステル等の重合性二重結合含有モノマー類及びそのプレポリマー類

;ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエン、マレイン化ブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソブレン、ブチルゴム、フッ素ゴム、天然ゴム等の低分子量液状～高分子量のelasticなゴム類;ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、スチレン-イソブレンゴム、ポリエチレン-プロピレン共重合体、4-フッ化エチレン-6-フッ化エチレン共重合体類;ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド等の高分子量プレポリマー若しくはオリゴマー;ポリウレタン等が例示され、適宜使用される。また、その他、公知の有機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光増感剤、難燃剤、光沢剤、重合禁止剤、チキソ性付与剤等の各種添加剤が、所望に応じて適宜組み合わせて用いられる。必要により、反応基を有する化合物は硬化剤、触媒が適宜配合される。

本発明で使用される熱硬化性樹脂組成物は、それ自体は加熱により硬化するが硬化速度が遅く、作業性、経済性等に劣るため使用した熱硬化性樹脂に対して公知の熱硬化触媒を用い得る。使用量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.005～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。

【0014】

無機の絶縁性充填剤としては、一般に公知のものが使用できる。具体的には、天然シリカ、焼成シリカ、アモルファスシリカ等のシリカ類;ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、クレー、タルク、ウオラストナイト、天然マイカ、合成マイカ、カオリン、マグネシア、アルミナ、パーライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。添加量は、10～80重量%、好適には20～70重量%である。平均粒子径は、1 μ m以下が好ましい。

【0015】

最外層の銅箔は、一般に公知のものが使用できる。好適には厚さ3～12 μ mの電解銅箔等が使用される。内層の銅箔は、好適には9～18 μ mの電解銅箔が使用される。

ガラス布基材銅張積層板は、まず上記ガラス布基材に熱硬化性樹脂組成物を含

浸、乾燥させてBステージとし、好適には、ガラス含有量25~70wt%となるようにプリプレグを作成する。次に、このプリプレグを所定枚数用い、上下に銅箔を配置して、加熱、加圧下に積層成形し、両面銅張積層板とする。この銅張積層板の断面は、ガラス以外の樹脂と無機充填剤が均質に分散していて、レーザー孔あけした場合、孔が均一にあく。また、ガラスが均一に配分されているために、樹脂の加工による孔壁の凹凸が少なく、均質にあく。また、この両面銅張積層板に回路を形成し、必要により銅箔表面処理を施し、同一のプリプレグを用いて積層成形して得られた銅張多層板も同様である。

【0016】

このガラス布基材銅張積層板の、炭酸ガスレーザーを照射する面の孔形成位置の銅箔表面に、酸化金属処理又は薬液処理を施すか、金属化合物粉、カーボン粉、金属粉の1種或いは2種以上を含む樹脂組成物からなる塗膜又はシートを配置し、直接目的とする径まで絞った炭酸ガスレーザーを照射することにより表面の銅箔又は裏面の銅箔の孔あけを行なう。バックアップシートは、表面光沢のある金属板の上に樹脂層があるシートを使用するのが、貫通した炭酸ガスレーザーの反射で裏面孔部の変形等が発生するのを防ぐためにも好ましい。

【0017】

炭酸ガスレーザーを、好適には出力20~60mJ/パルス の1エネルギーを選び、数パルス照射して貫通孔、ビア孔を形成した場合、孔周辺はバリが発生する。そのため、炭酸ガスレーザー照射後、銅箔の両表面を平面的にエッチングし、もとの金属箔の一部の厚さをエッチング除去することにより、同時にバリもエッチング除去し、且つ、得られた銅箔は細密パターン形成に適しており、高密度のプリント配線板に適した孔周囲の両面の銅箔が残存したスルーホールメッキ用貫通孔を形成する。

【0018】

本発明で、炭酸ガスレーザーを直接照射して孔あけする銅箔表面に処理する酸化金属処理は、一般に公知の処理が使用され得る。具体的には、黒色酸化銅処理、MM処理（MacDermid社）等が好適に使用される。薬液処理も一般に公知のものが使用される。例えばCZ処理（メック社）等が挙げられる。また、銅箔表面には金

属化合物粉、カーボン粉或いは金属粉が配置して炭酸ガスレーザーの銅箔の直接孔あけに使用される。酸化金属粉としては、融点 900°C 以上で、且つ、結合エネルギー 300kJ/mol 以上の金属化合物の粉体を使用される。具体的には、酸化物としては、酸化チタン等のチタニア類；酸化マグネシウム等のマグネシア類；酸化鉄等の鉄酸化物類；酸化ニッケル等のニッケル酸化物類；酸化亜鉛等の亜鉛酸化物類；二酸化珪素、二酸化マンガン、酸化アルミニウム、希土類酸化物、酸化錫等のスズ酸化物類；酸化タングステン等のタングステン酸化物類、等が挙げられる。非酸化物としては、炭化珪素、炭化タングステン、窒化硼素、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミニウム、硫酸バリウム等、一般に公知のものが挙げられる。その他、カーボン類も使用できる。更に銀、アルミニウム、ビスマス、コバルト、銅、鉄、マンガン、モリブデン、ニッケル、錫、イタン、亜鉛等の単体、或いはそれらの合金が使用される。これらは、一種或いは二種以上が組み合わせて使用される。平均粒子径は、特に限定しないが、 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。使用量は特に限定しないが、 $3\sim 97\text{vol}\%$ が使用される。これらは有機物、特に樹脂組成物に配合されて使用される。樹脂組成物は、レーザー加工後の残存物除去の点からも水溶性樹脂が好ましい。水溶性樹脂としては、特に制限はないが、混練して銅箔表面に塗布、乾燥した場合、或いはシート状とした場合、剥離欠落のないものを選択して使用する。例えば、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリエーテル、澱粉等、一般に公知のものが挙げられる。

【0019】

金属化合物粉、カーボン粉又は金属粉と樹脂とからなる組成物を作成する方法は、特に限定しないが、ニーダー等で無溶剤にて高温で練り、熱可塑性フィルムにシート状に押し出して付着する方法、水に水溶性樹脂を溶解させ、これに上記粉体を加え、均一に攪拌混合したものを扱い、塗料として熱可塑性フィルムに塗布、乾燥して塗膜を形成するか、直接銅箔上に塗布、乾燥して塗膜とする方法等が使用される。厚みは、特に限定しないが、好適には塗膜厚み $30\sim 100\mu\text{m}$ とする、フィルムに付着させ留場合、好適には総厚み $30\sim 200\mu\text{m}$ のシートとする。シートとした場合、好適には樹脂層を銅箔側に配置し、加熱、加圧下にラミネートして使用することが好ましい。

バックアップシートは、好適には、上記水溶性樹脂層を銅張板裏面に配置し、その外側に金属板を置いて孔あけする。水溶性樹脂は、銅箔に接着させて使用するのが好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明の孔部に発生した銅のバリをエッチング除去する方法としては、特に限定しないが、例えば、特開平02-22887、同02-22896、同02-25089、同02-25090、同02-59337、同02-60189、同02-166789、同03-25995、同03-60183、同03-94491、同04-199592、同04-263488で開示された、薬品で金属表面を溶解除去する方法（SUEP法と呼ぶ）による。エッチング速度は、 $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}/\text{秒}$ で行う。

【 0 0 2 1 】

炭酸ガスレーザーは、赤外線波長域にある $9.3 \sim 10.6 \mu\text{m}$ の波長が一般に使用される。本発明の銅張板は、UVレーザーでの加工にも使用できる。UVレーザーは、一般には $200 \sim 400\text{nm}$ の波長が好適に使用される。

又、加工により孔を形成する方法は特に限定はしない。具体的には、スルーホール用貫通孔を形成する場合、メカニカルドリル、レーザー等が使用され、ビア孔用の孔をあける場合は、サンドブラスト法、ルーター、レーザー等が使用できる。

【 0 0 2 2 】

【実施例】

以下に実施例、比較例で本発明を具体的に説明する。尚、特に断らない限り、『部』は重量部を表す。

【 0 0 2 3 】

実施例 1

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン900部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン100部を 150°C に熔融させ、攪拌しながら4時間反応させ、プレポリマーを得た。これをメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解した。これにビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)400部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:ESCN-220F、住友化学工業<株>製)600部を加え、均一に溶解混合した。更に触媒とし

てオクチル酸亜鉛0.4部を加え、溶解混合し、これに無機絶縁性充填剤(商品名: 焼成タルク、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ 、日本タルク<株>製)500部、及び黒色顔料8部を加え、均一攪拌混合してワニスAを得た。このワニスAを厚さ $40\mu\text{m}$ 、重量 $27\text{g}/\text{m}^2$ 、且つ通気度 $19\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ の綾織りのガラス織布に含浸し 150°C で乾燥して、ゲル化時間(A t 170°C)120秒、ガラス布の含有量が40重量%のプリプレグ(プリプレグB)を作成した。厚さ $12\mu\text{m}$ の電解銅箔を、上記プリプレグB 3枚の上下に配置し、 200°C 、 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 30mmHg 以下の真空下で2時間積層成形し、絶縁層厚み $136\mu\text{m}$ の両面銅張積層板Bを得た。

【0024】

一方、平均粒径 $0.86\mu\text{m}$ の黒色酸化銅粉800部を、ポリビニルアルコール粉体を水に溶解したワニスに加え、均一に攪拌混合した(ワニスC)。これを上記両面銅張積層板の上に、厚さ $30\mu\text{m}$ 塗布し、 110°C で30分間乾燥して、金属酸化物含有量50wt%の皮膜を形成した。また、下側には $100\mu\text{m}$ の表面光沢のあるアルミニウム箔の上に水溶性ポリエステル樹脂を $100\mu\text{m}$ 塗ったバックアップシートを置き、この上側から、孔径 $100\mu\text{m}$ の孔を900個直接炭酸ガスレーザーで、出力 35mJ /パルスで3パルス(ショット)かけてスルーホール用貫通孔をあけた。SUEP法にて、孔周辺の銅箔バリを溶解除去すると同時に、表面の銅箔も $4\mu\text{m}$ まで溶解した。この板に公知の方法にて銅メッキを $15\mu\text{m}$ (総厚み: $19\mu\text{m}$)施した。この表面に、公知の方法にて回路(ライン/スペース= $50/50\mu\text{m}$)、裏面にソルダーボール用ランド等を形成し、半導体チップ搭載部以外の箇所をサンドブラスト用レジストで覆い、サンドブラスト法にてガラス基材及び熱硬化性樹脂組成物を切削除去し、半導体チップ搭載部となる裏面の銅箔を露出した。その後、サンドブラスト用レジストを溶解除去し、ソフトエッチング後、半導体チップ搭載部、ボンディングパッド部、及びハンダボールパッド部を除いてメッキレジストで被覆し、ニッケル、金メッキを施し、 25mm 角のプリント配線板を作成した。このプリント配線板の半導体搭載部に 4mm 角の半導体チップを銀ペーストで接着し、ワイヤボンディングし、樹脂封止して半導体プラスチックとした。評価結果を表1及び表2に示す。

【0025】

実施例 2

エポキシ樹脂(商品名:エピコート5045)1400部、エポキシ樹脂(商品名:ESCN220F)600部、ジシアンジアミド70部、2-エチル-4-メチルイミダゾール2部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、ワニスDを得た。これを厚さ $130\mu\text{m}$ 、重量 $136\text{g}/\text{m}^2$ 、且つ通気度 $3\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec.}$ の綾織のガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間120秒、ガラス布含有量50wt%のプリプレグ(プリプレグE)及びゲル化時間136秒、ガラス布含有量45wt%のプリプレグFを作成した。このプリプレグEを1枚使用し、片面に $70\mu\text{m}$ の電解銅箔を置き、 190°C 、 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 30mmHg 以下の真空下で2時間積層成形して片面銅張積層板を作成した。絶縁層の厚みは $140\mu\text{m}$ であった。この銅箔面に回路を形成し、酸化銅処理を施した後、上に上記プリプレグFを各1枚置き、その外側に離型フィルムを配置し、同様に積層成形して内層に1層の銅箔を有する板を作成した。

【0026】

この裏面のボールパッド部分を、炭酸ガスレーザーの出力 $17\text{mJ}/\text{パルス}$ にて2パルス(ショット)でビア孔をあけ、表面は実施例1と同様にサンドブラスト法にてボンディングパッド部分を内層の銅箔まで孔あけし、デスミア処理を行い、後は実施例1と同様にして 25mm 角のプリント配線板を作成した。これに大きさ 15mm 角の半導体チップを銀ペーストで接着し、ワイヤボンディング法で接続し、全体をエポキシコンパウンドで樹脂封止した。評価結果を表1及び表2に示す。

【0027】

比較例 1

実施例1において、無機絶縁性充填剤を用いず、加えてガラス織布として厚さ $50\mu\text{m}$ 、重量 $48\text{g}/\text{m}^2$ 、通気度 $180\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec.}$ の綾織りのガラス布にワニスAをガラス布含有量40wt%となるように含浸、乾燥してゲル化時間122秒のプリプレグを作成し、これを2枚使用して上下に $12\mu\text{m}$ の電解銅箔を置き、同様に積層成形して、絶縁層の厚み $129\mu\text{m}$ の両面銅張積層板を作成した。後は同様に炭酸ガスレーザーを照射してスルーホール用貫通孔をあけ、SUEP処理は行なわずにプリント配線板を作成した。又、同様に半導体プラスチックパッケージとした。評価結果を表1及び表2に示す。

【 0 0 2 8 】

比較例 2

実施例 2 において、エポキシ樹脂としてエピコート 5045 単独を 2000 部使用し、無機充填時を使用せずにワニス G を作成した。厚み $100\mu\text{m}$ 、重量 $105\text{g}/\text{cm}^2$ 、通気度 $28\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec.}$ の綾織りのガラス布に、ワニス G を含浸、乾燥してゲル化時間 133 秒、ガラス布含有量 45wt% のプリプレグ G を作成した。他は実施例 1 と同様にして積層成形し、絶縁層の厚さ $115\mu\text{m}$ の両面銅張積層板板を作成した。後は SUEP 処理を行わずに、実施例 2 と同様にしてプリント配線板、半導体プラスチックパッケージを作成した。

評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

項目	実施例		比較例	
	1	2	1	2
孔形状	ほぼ円形	ほぼ円形	ほぼ円形	ほぼ円形
孔壁形状	凹凸殆どなし	凹凸殆どなし	凹凸大	凹凸大
パターン切れ及びショート、個	0/200	0/200	50/200	52/200
ガラス転移温度、℃	235	160	235	139
スルーホール・ビア孔ヒートサイクル試験、%				
	2.5	-	15.9	5.3
プレッシャークッカー処理後の絶縁抵抗値、 Ω				
常態	5×10^{14}	-	-	6×10^{14}
200hrs.	6×10^{12}			3×10^8
500hrs.	3×10^{11}			$< 10^8$
750hrs.	6×10^{10}			
1000hrs.	4×10^{10}			
表面凹凸、 μm	0.6	0.7	1.8	2.2

【0030】

【表2】

項目	実施例		比較例	
	1	2	1	2
耐マイグレーション性、 Ω				
常態	3×10^{13}	-	-	4×10^{13}
200hrs.	3×10^{11}			1×10^9
500hrs.	2×10^{11}			$< 10^8$
750hrs.	2×10^{11}			-
1000hrs.	8×10^{10}			
弾性率, $\times 10^{10}$ dyne/cm ²	2.2	1.7	1.2	1.1
剛さ, mm	9	7	18	21
反り, 250×250mm, プリント配線板	4	3	15	17

【0031】

<測定方法>

1) 孔壁形状、及び孔あけ時間

ワークサイズ250mm角内に、300 μ m間隔に、孔径100 μ mの孔を、900孔、/ブロックとして70ブロック（孔計63,000孔）作成した。孔の表面からの形状及び断面を観察し、壁の凹凸について見た。

2) 回路パターン切れ、及びショート

実施例、比較例で、孔のあいていない板を同様に作成し、ライン/スペース=50/50 μ mの櫛形パターンを作成した後、拡大鏡でエッチング後の200パターンを目視にて観察し、パターン切れ、及びショートしているパターンの合計を分子に示した。

3) ガラス転移温度及び弾性率

DMA法にて測定した。

4) スルーホール及びビア孔・ヒートサイクル試験

各スルーホールにランド径 $200\mu\text{m}$ を作成し、900孔を交互につなぎ、1サイクルが、 260°C ・ハンダ・浸せき30秒→室温・5分 で、200サイクル実施し、抵抗値の変化率の最大値を示した。

5) プレッシュャークッカー処理後の絶縁抵抗値

端子間（ライン/スペース= $50/50\mu\text{m}$ ）の櫛形パターンを作成し、化学処理後、この上に、それぞれ使用したプリプレグを1枚重ね、積層成形したものを、 121°C ・ 203kPa で所定時間処理したものを 25°C ・ $60\%\text{RH}$ にて2時間後処理し、500V DCを印加60秒後に端子間の絶縁抵抗値を測定した。

6) 耐マイグレーション性

上記5)の試験片を 85°C ・ $85\%\text{RH}$ ・50VDC 印加して、端子間の絶縁抵抗を測定した。

7) 剛さ

各プリプレグを1枚使用し、積層成形後に銅箔をエッチング除去し、これを $40\times 20\text{mm}$ に切断し、この端部を固定した後、他方の先端に重さ2gの重りを付け、たわんだ距離を計測した。

8) 反り

ワークサイズ $250\times 250\text{mm}$ の板を定盤上に置いて、反りの最大値を測定した。

9) 表面凹凸

縦方向を表面凹凸計で測定した場合の最大値を測した。

【0032】

【発明の効果】

本発明によれば、ガラス布基材としての厚み $25\sim 150\mu\text{m}$ 、重量 $15\sim 165\text{g}/\text{m}^2$ 、且つ通気度 $120\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ の織布に熱硬化性樹脂を含浸乾燥して得られたプリプレグを用いたガラス布基材熱硬化性樹脂銅張積層板を提供される。本発明によれば、銅張積層板の表面は平滑で、板は高弾性率であり、極薄のプリント配線板とした時に反り、ネジレの僅かな熱硬化性樹脂銅張積層板が提供される。

本発明によれば、さらに、熱硬化性樹脂として多官能性シアノ酸エステル組成物を用い、絶縁性無機充填剤を配合して得られた、ガラス布基材熱硬化性樹脂層の1層あたりの絶縁層の厚み $30\sim 150\mu\text{m}$ の高弾性率を有する銅張積層板、多層板

が提供される。この銅張積層板は、高出力の炭酸ガスレーザーを直接照射して貫通孔、ビア孔を形成でき、得られた孔壁は凹凸が少なく、均質で、スルーホール及びビア孔の吸湿後の電気絶縁性、耐マイグレーション性等の信頼性に優れ、耐熱性等にも優れたプリント配線板が得られた。これを使用した半導体プラスチックパッケージは、ソリも小さく、マザーボードへの接続性についても良好なものを得ることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 弾性率が高く、炭酸ガスレーザーによる孔あけで良好な品質の貫通孔、ビア孔が得られる銅張積層板を得る。

【解決手段】 厚さ $25\sim 150\mu\text{m}$ 、重量 $15\sim 165\text{g}/\text{m}^2$ で、且つ、通気度 $1\sim 20\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec.}$ のガラス織布基材に、熱硬化性樹脂を含浸乾燥して得られるプリプレグを用いた高弾性率ガラス布基材熱硬化性樹脂銅張積層板。

【効果】 高速でスルーホール用貫通孔、ビア孔が形成でき、孔壁の凹凸が少なく、かつ内層銅箔と表裏層銅箔との接続信頼性に優れた銅張積層板を作成することができた。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第215850号
受付番号	59900731525
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成11年 8月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 7月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社